



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 41 39 956 A 1**

(51) Int. Cl. 5:

C 23 C 8/68

F 16 H 53/02

C 21 D 9/30

// F01L 1/04

(21) Aktenzeichen: P 41 39 956.0
(22) Anmeldetag: 4. 12. 91
(23) Offenlegungstag: 9. 6. 93

(71) Anmelder:

Adam Opel AG, 6090 Rüsselsheim, DE

(72) Erfinder:

Barton, Georg, Dr.-Ing.(grad.), 6090 Rüsselsheim, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von verschleißbeständigen Borierschichten auf metallischen Gegenständen

(55) Ein Verfahren zur Herstellung von verschleißbeständigen Borierschichten auf metallischen Gegenständen zeichnet sich dadurch aus, daß zur Herstellung von zähen und verformbaren verschleißbeständigen Schichten ein Randschichtumschmelzen der zu behandelnden Oberfläche des Gegenstandes mittels einer Wärmequelle hoher Energie herbeigeführt wird, wobei die Bor- bzw. Borkarbidbestandteile des Boriemittels in die Umschmelzschicht eingebracht und überwiegend aufgelöst werden, derart, daß beim Abkühlen aus der Schmelze ein borhaltiges gefiedertes und zähes Lamellengefüge gebildet wird. Die Erfindung umfaßt auch nach diesem Verfahren behandelte Metallgegenstände.

DE 41 39 956 A 1

Express Mail No. EV713810933US

BUNDESDRUCKEREI 04. 93 308 023/134

15/55

DE 41 39 956 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit einem Verfahren zur Herstellung von verschleißbeständigen Borierschichten auf metallischen Gegenständen, bei denen ein Boriermittel, d. h. eine Bor enthaltende Zusammensetzung auf einer oder mehreren Oberflächen des Gegenstandes aufgebracht und mittels einer Wärmequelle behandelt wird, sowie auf verschleißbeständigen Boridschichten aufweisenden metallischen Gegenständen.

Bekannt auf diesem Gebiet ist zunächst der übliche Borierprozeß, bei dem metallische Gegenstände bei Temperaturen im Bereich von 800 bis 950°C über eine Zeit von 4 bis 12 Stunden in dichten Behältern mit Borierpulver in Verbindung gebracht wird und das Bor in die Randschichten der Bauteile in festem Zustand übergeht. Hierdurch werden harte und verschleißbeständige, aber zugleich sehr spröde Boridschichten hergestellt. Dabei lassen sich unlegierte Stähle leicht borieren (Schichten bis 180 µm Tiefe), legierte Stähle dagegen schwer (Schichten bis 40 µm) bzw. nicht borieren. Die Borierschichten entstehen durch Reaktion freigewordener Boratome mit den Eisenatomen der Bauteiloberfläche. Die Härte der so erzeugten Fe₂B und FeB-Borierschichten beträgt 1200 bis 2000 HV. Das bekannte Verfahren ist beispielsweise im Aufsatz "Durchführung des Borierens in einer Lohnhärterei" von Heydecker in Zöllner erschienen, in Form eines Sonderdrucks aus der Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung 75. Jahrgang 1980, Heft 8, Seite 391—395 bzw. im Aufsatz "Über neue Erkenntnisse auf dem Gebiet des Oberflächenborierens" von W. Fichtl, erschienen in Form eines Sonderdrucks aus Härterei — Technische Mitteilungen 1974, Heft 2, Seiten 113—119, beschrieben.

Nachteilig bei dem bekannten Borierprozeß sind die langen Borierzeiten sowie die umständliche Handhabung, insbesondere aufgrund der mit Pulver gefüllten Borerkästen, sowie der Umstand, daß die Boridschichten auf maximal 40 bis 300 µm Dicke begrenzt sind, wobei diese Schichten zudem spröde sind, so daß bei leichter Verformung der Schicht eine ausgeprägte Rißneigung vorliegt. Schwierig ist auch die Tatsache, daß sich das Verfahren auf vielen wichtigen legierten Stählen nicht durchführbar ist.

Der Stand der Technik umfaßt aber auch eine Reihe von weiteren Borierverfahren, wie beispielsweise das Verfahren nach der DE-OS 31 12 460, bei der Verbindungen wie Boride, Karbide, Nitride und Oxide auf ein Substrat aufgebracht werden und durch das Pulsen eines Lasers zersetzt werden sollen, um dann mit dem zusätzlich zugeführten Gas zu reagieren und sich auf die erwärmte (900 bis 1100°C), jedoch nicht geschmolzener Oberfläche niedersetzen. Es wird also in dieser Schrift eine Schicht auf einem Substrat aufgebaut, so daß ein Verbundkörper entsteht. Die Schichten, die eine Dicke von etwa 20 µm aufweisen, sind in erster Linie für die Elektronik und Elektrotechnik anwendbar und nicht so sehr zur Verschleißminderung oder als Schutzschichten gedacht.

Bei der DE-OS 34 37 983 wird eine Pulvermischung, die aus Hartstoffen, beispielsweise Wolframkarbid oder Chromborid und einer Bindemetall-Legierung besteht, auf die zu schützende Oberfläche des Substrats (hier ein Heißsintersieb) aufgebracht und durch Beaufschlagung mit einem Laserstrahl derart in die Substratoberfläche eingeschmolzen, daß zwar der Substratwerkstoff und das Bindemittel nahezu vollständig, die Hartstoffe jedoch zumindest zum überwiegenden Teil nicht aufge-

schmolzen werden. Bei dieser Schrift geht es daher darum, daß in der Umschmelzschiicht die harten Pufferteilchen unverändert oder nur unwesentlich angeschmolzen bzw. aufgelöst werden.

Bei der EP-OS 00 98 453 werden metallische Verbindungen als Schicht auf das metallische Substrat aufgebracht und durch einen Energiestoß (Laser, ein Elektronenstrahl) zersetzt. Elemente wie Bor oder Stickstoff werden freigesetzt von der nichtgeschmolzenen Oberfläche absorbiert und diffundieren dann in das Substrat hinein. Hierdurch lassen sich, ähnlich wie beim Verhalten nach der DE-OS 31 12 460 Schichtdicken von etwa 20 µm erreichen. Die Härte von 2000 HV und der in der Offenlegungsschrift zitierte röntgenographische Nachweis des Fe₂B-Eisenborids und hauptsächlich die Tatsache, daß die Elemente in die nichtgeschmolzene Oberfläche diffundieren müssen, bestätigen, daß es sich hier um kompakte Boridschichten handelt, die gefügmäßig denen durch konventionelles Borieren in Kästen mit Borierpulvern gleich sind. Bei der DE-OS 37 15 325 wird ähnlich wie bei der DE-OS 34 37 983 eine Schicht aus Eisen, Kobalt und Nickel bzw. Chromium, Molybdenum und Wolfram eventuell mit eingelagerten Hartstoffpartikeln (Boride, Silizide, Nitride) auf die Verschleißoberfläche aufgebracht und mit einem Laserstrahl bzw. mit einem Elektronenstrahl eingeschmolzen. In der Schicht kann zusätzlich 5% Bor und 5% Silizium enthalten sein.

Die Verschleißbeständigkeit wird hier durch den hohen Prozentsatz der Hartstoffpartikel erreicht (z. B. 50% WC-Karbide, Boride, Silizide und Nitride), die, wie in der DE-OS 34 37 983 möglichst unangeschmolzen/unaufgelöst in die Randschicht eingelagert werden sollen.

Problematisch bei allen diesen Vorschlägen ist die praktische Erfahrung, daß Verschleiß eine ausgeprägte Systemeigenschaft darstellt, wobei Schichten mit eingelagerten legierten Karbiden den Verschleißpartner übermäßig beanspruchen. Die sogenannte Pitting-Ermüdung solcher tribologischer Schichten mit eingelagerten körnigen Karbiden ist weiterhin oft unzulässig groß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es das einangs genannte Verfahren so weiterzuentwickeln, daß nicht nur verschleißbeständige sondern auch zähe und verformbare Borierschichten erzeugt werden können und zwar sowohl auf unlegiertem und niederlegiertem Stahl als auch auf hochlegiertem Stahl, sowie Metallgegenständen vorzustellen, welche die genannten Eigenschaften aufweisen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgesehen, daß zur Herstellung von zähen und verformbaren verschleißbeständigen Schichten ein Randschichtumschmelzen der zu behandelnden Oberfläche(n) des Gegenstandes mittels einer Wärmequelle hoher Energiedichte herbeigeführt wird, wobei die Bor- bzw. Borkarbidbestandteile des Boriermittels in die Umschmelzschiicht eingebracht und in dem Umfang aufgelöst werden, daß beim Abkühlen aus der Schmelze ein borhaltiges gefiedertes und zähes Lamellengefüge gebildet wird.

Die verschleißbeständigen Schichten nach der Erfindung werden zwar auch teilweise mit Laserstrahlen erzeugt, der Aufbau und die Eigenschaften der erzeugten Schichten sind aber infolge gezielter Vorgänge in geschmolzenem Zustand, d. h. während die Randschicht noch schmelzflüssig ist, wie auch während der Erstarrung, nicht neu im Vergleich zu den konventionellen Borschichten und denen nach den oben aufgeführten

Offenlegungsschriften, sondern unterscheiden sich extrem von den bekannten Boridschichten. Eine Voraussetzung zur Entstehung der erfundungsgemäßen Schichten ist ein für die Bildung des gefiederten Gefüge ausreichendes Auflösen der Borverbindungen in der Randschicht, während sie schmelzflüssig bzw. teigig ist. An einem praktischen Beispiel bedeutet dies, daß von den in der Bor enthaltenden Auftragspaste bzw. eingebrachten Pulver so viel Bor in der geschmolzenen Randschicht aufgelöst wird, daß flächenmäßig wenigstens 50% und vorzugsweise 70% und mehr in der Randschicht als gefiedertes eutektisches Gefüge bzw. als unter oder/und übereutektisches Gefüge gebildet wird. Durch den von der Schmelze aufgelösten Bor kann also danach ein neuartiges Gefüge entstehen. Es bildet sich demzufolge das gefiederte feinlaminaire eutektisch ähnliche Gefüge, das aus Boridlamellen und dazwischenliegendem Ferrit aufgebaut ist. Der Lamellenabstand ist üblicherweise kleiner als 0,5 µm. Diese verbundähnliche Aufbauweise der Schicht führt zu einer Härte zwischen 800 und 1600 HV. Durch die nebeneinanderliegenden Lamellen der Boride und des weichen Ferrits sind diese Schichten entsprechend zäh, verformbar und vorteilhafterweise auch rollpolierbar, was bei den bisher bekannten Borschichten (kompakte Borkörper in der Schicht) nicht denkbar war.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß das handelsübliche "Ekabor"-Borierpulver, das von der Firma Elektroschmelzwerk Kempten unter den Bezeichnungen Ekabor 1-3, Ekabor HM und Ekabor WB (Wirbelbettpulver) verkauft wird und das im wesentlichen aus Borkarbid (B₄C) als Borspender, aus Kaliumfluoroborat (KBF₄) als Aktivator und aus Siliziumkarbid SiC als Stimulator des Borangebots besteht, wobei die SiC-Komponente 85 Gew.-% erreichen kann, besonders für das erfundungsgemäße Verfahren geeignet ist, und bei Auftragspasten vor allem dann, wenn diesen Pulvern Silikonöl zugemischt wird. Besonders geeignet ist hier ein Silikonöl der Fa. Wacker-Chemie GmbH München im Bereich hoher Viskositäten zwischen AK 500 und AK 500 000. Durch diese Zugabe und/oder die Zugabe von anderen haftvermittelnden Verbindungen wie Borax und/oder Äthylsilikat und/oder Wasserglas, wird das Borierpulver zu einer Paste mit Hafteigenschaften verändert.

Das den Pulvern beigemengte Silikonöl hat aber nicht nur die Aufgabe die verwendeten Borierpulver in eine auf metallischen Oberflächen haftende viskose Paste zu verwandeln, sondern es bringt auch eine Schutzwirkung für die Borierpulver gegen Oxidation bzw. Zerfall während des Auftragens und Einschmelzens in die Oberfläche. Silikonöl schützt dadurch, daß die Zerfallstemperatur relativ hoch ist (bis 1000°C) und zusätzlich bei hohen Temperaturen durch Bildung eines Dampfplasmas. Die hohe Viskosität wirkt auch einem Abdampfen des Silikonöls in Vakuum einer Elektronenstrahlwanne entgegen.

Charakteristisch für das erfundungsgemäße Verfahren ist, daß der Einschmelzprozeß so geführt werden muß, daß das Borkarbid als Borspender durch entsprechend langes Verweilen der Umschmelzschicht im schmelzflüssigen Zustand in dieser Schmelze aufgelöst werden muß. Hierdurch kann sich bei dem Erstarren das erwünschte, gefiederte, relativ uniforme Matrixgefüge in der Randschicht bilden. Da im Borierpulver ein hoher Anteil SiC vorhanden ist, wird ein Teil zwangsläufig im unaufgeschmolzenen bzw. aufgelösten und neugebildeten Ausscheidungszustand in der Schicht vorhanden sein. Das Vorhandensein der SiC-Karbide in der eutekti-

schen, gefiederten Matrix der Randschicht ist insofern tolerierbar als es zur Härte und Verschleißbeständigkeitsteigerung beiträgt, es setzt aber gleichzeitig die Verformbarkeit der Schicht herab.

Untersuchungen des neuartigen Gefüges haben gezeigt, wie bereits angedeutet, daß sich das feinlamellare, gefiederte Eutektikum aus der weichen α-Fe-Phase und einer harten Lamellenphase zusammensetzt. Die Zusammensetzung der harten Lamellen ist aber noch weitgehend unklar. In Betracht kommen sowohl Eisenborid Fe₂B und/oder FeB, borreicher Zementit Fe₃(B, C) wie auch neu gebildete Borkarbide B₁₃C₂ bzw. B₅₀B₂. Das Gefüge ist, bedingt durch die hohen Abschreckraten sehr fein und die Auflösung des lamellaren Gefüges ist selbst bei einer Elektronenmikroskopaufnahme manchmal unvollständig, speziell in Bereichen unaufgelöster SiC-Karbide.

Durch die erfundungsgemäße Steuerung des Einschmelzprozesses gelingt es ein eutektisches gefiedertes Gefüge mit Borphasen enthaltenden Lamellen und/oder ein untereutektisches Gefiedergefüge mit verbleibenden Phasen des Substrats und/oder ein übereutektisches gefiedertes laminares Gefüge mit Ausscheidungen bzw. eingelagerten Partikeln zu erzeugen. Bei gleichzeitigem Auftreten von zwei bzw. drei der genannten Gefügearten in der Randschicht behält die Reihenfolge der Gefügearten vom Substrat in Richtung zur Oberfläche des Gegenstandes stets die Sequenz untereutektisch – eutektisch – übereutektisch.

Als Wärmequelle eignet sich u. a. ein Laser, insbesondere ein CO₂-Laser mit einer Leistung von etwa 1,5 kW oder höher und mit einem runden oder vorzugsweise rechteckigen Strahlquerschnitt.

Sowohl bei Wärmequellen in Form von Lasern als auch mit anderen Wärmequellen soll die Energiedichte vorzugsweise im Bereich zwischen 10⁴ bis 10⁷ W/cm² gewählt werden. Diese Energiedichte, gekoppelt mit einer Flächenabtastung von etwa 10–40 cm²/Min., je nach Vorwärmung und Schichtdicke, ermöglicht die erfolgreiche Behandlung der meisten Stähle entsprechend der Erfindung. Bei höheren Leistungen, die grundsätzlich möglich sind, kann die Abtastgeschwindigkeit entsprechend vergrößert werden, so daß bei Erhöhung der Leistung des Lasers auf beispielsweise 4 bis 12 kW eine Fläche von etwa 100 cm²/Min. behandelt werden kann. Der Laserstrahl ist vorzugsweise so geführt, daß entweder die Umschmelzung im Strichstrahl die ganze Umschmelzbreite erfaßt, ohne bzw. einschließlich der Baukanten, oder daß die Umschmelzung von einer Abtastung bis zur nächsten ohne bzw. mit Überlappung erfolgt, d. h. die einzelnen Abtastzeilen einander überlappen, wobei vorzugsweise mit einer geringen Überlappung gearbeitet wird.

Die Flächenleistung, d. h. die behandelte Fläche in cm²/Min. kann durch Vorwärmung des Gegenstandes auf eine Temperatur im Bereich zwischen 90°C und 700°C und insbesondere auf etwa 350°C vergrößert werden.

Wenn man im Rahmen der soeben erläuterten Parameter arbeitet, erreicht man mit der Erfindung eine Umschmelztiefe, d. h. eine Tiefe der Boridschichten, sowohl bei legiertem Stahl als auch bei unlegiertem Stahl größer als 0,1 mm, vorzugsweise etwa 0,5 mm bis 1,5 mm.

Das Boriermittel kann nicht nur in Form einer Paste auf die zu behandelnde Oberfläche des Gegenstandes aufgebracht werden, wie bereits oben erwähnt, sondern kann auch in Pulverform in einem Schutzgasstrom in die von einem Laserstrahl geschmolzene Oberfläche einge-

bracht, d. h. auf diese aufgesprührt werden.

Bei einem Verfahren dieser zuletzt genannten Art, liegt der Pulververbrauch von dem vorzugsweise verwendeten Ekaborpulver bei 0,05 bis 0,4 cm³/cm² und vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,2 cm³/cm², wobei eine Umschmelztiefe von etwa 0,6 mm erreicht wird.

Die erfundungsgemäße Behandlung kann aber auch mittels eines Elektronenstrahls durchgeführt werden, wobei geeignete Betriebsparameter eine Beschleunigungsspannung von etwa 55 kW und eine Leistung von 1 bis 3 kW sind. Hiermit können bei einer Vorwärmung auf 400°C Flächen von 100 cm²/min behandelt werden. Bei diesem Beispiel arbeitet man mit einem Strahldurchmesser von etwa 0,1 mm. Wie üblich bei Elektronenstrahl anlagen kann der Strahl durch gezieltes Ansteuern der Strahllenkspulen in einer geeigneten Abtastbewegung über die Oberfläche bewegt werden, wobei man auch hier vorzugsweise mit einer überlappenden Abtastbewegung arbeitet. Bei kleineren Flächen kann der Strahl vorzugsweise spiralförmig von der Mitte der Umschmelzfläche nach außen geführt werden. Bei rechteckigen Rotationsflächen (Nocke einer Nockenwelle) kann der Strahl oszillierend auf der Umschmelzbreite mit oder ohne Anschmelzung der Kanten bewegt werden. Bei größeren Flächen kann man aber auch eine meanderförmige Führung des Elektronenstrahls verwenden. Die Behandlung mittels eines Elektronenstrahls kann bei diesem Verfahren in einem Vakuum von etwa 10⁻² bar bis vakuumfrei durchgeführt werden; wobei dieser Druck ohne weiteres mit relativ einfachen Mitteln zu erreichen ist.

Der Vorteil des Umschmelzlegierens unter Vakuum mittels Elektronenstrahl gegenüber dem Laserverfahren liegt im geringen Gasgehalt der Umschmelzschicht, d. h. im verbesserten statischen und dynamischen Festigkeitsverhalten. Darüber hinaus ist die Strahlführung im EBR-Verfahren einfacher und genauer.

Es ist auch durchaus möglich, andere Wärmequellen für die Durchführung der Erfindung heranzuziehen. Es ist beispielsweise denkbar daß ein Randschichtumschmelzlegierungsverfahren mit Ekaborpasten über ein Lichtbogenplasma (WIG) wie auch mittels Hochleistungslangbogenlampen durchführbar ist. Zur Zeit sind solche Hochleistungslangbogenlampen nur von der Firma Voltec in Kanada zu erhalten. Solche Hochleistungslampen, die bis zu 40 kW Leistung aufweisen, eignen sich besonders zur Behandlung großflächiger Bauteile.

Weitere bevorzugte Varianten des erfundungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung umfaßt auch Metallgegenstände mit einer verschleißbeständigen Borierschicht auf wenigstens einer ihrer Oberflächen und zeichnet sich dadurch aus, daß diese durch Randschichtumschmelzung erzeugte Borierschicht ein borhaltigen, gefiedertes und zähes Lamellengefüge aufweist. Bevorzugte Weiterbildungen solcher Metallgegenstände sind den Ansprüchen 28 bis 33 zu entnehmen. Besonders interessant ist die Anwendung des erfundungsgemäßen Verfahrens auf einem Metallgegenstand in Form einer aus Stahlrohr rundeckneteten bzw. druckaufgeweiteten Nockenwelle. Durch die erfundungsgemäße Behandlung der Nocken wird eine Nockenwelle erreicht, welche eine sehr hohe Lebensdauer aufweist und welche extrem verschleißbeständig ist.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, daß das Erzeugen der Boridschichten die Eigenschaften des Kernma-

terials des metallischen Gegenstandes nicht oder kaum beeinflußt, wobei dieses Kernmaterial durch gezieltes Glühen bzw. durch gezielte Wärmebehandlung vergütet und/oder verhärtet werden kann, und zwar ohne daß die entsprechende Wärmebehandlung den Eigenschaften der zuvor erzeugten Boridschichten abträglich wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Figuren und einigen Beispielen näher erläutert. In der Zeichnung zeigen:

10 Fig. 1 eine REM-Aufnahme eines Beispiels einer Boridschicht, die durch Lasereinschmelzung einer handelsüblichen Borierpaste (Ekabor) erzeugt worden ist,

Fig. 2 eine Ausschnittskonfiguration aus Fig. 2 am Übergang von der Schicht zur Matrix.

15 Fig. 3 eine REM-Aufnahme eines Beispiels einer lasereingeschmolzenen Boridschicht auf einem hochlegierten X 210Cr13 Stahl,

Fig. 4 eine REM-Aufnahme einer mit Ekaborpasten erzeugten übereutektischen Laserumschmelzschicht mit eingelagerten Borkarbiden bzw. Siliziumkarbiden,

20 Fig. 5 eine Darstellung einer Abtastbewegung eines Laser- bzw. Elektronenstrahls mit kreisförmigem Strahlquerschnitt bei einer Abtastbewegung mit Überlappung,

25 Fig. 6 eine Zeichnung entsprechend der Fig. 7, jedoch mit einem Strichfokus,

Fig. 7 eine Abtastbewegung eines Laser- oder Elektronenstrahls mit rundem Strahlquerschnitt und mit Überlappung, wobei der Laserstrahl sinusförmig geführt wird.

30 Die Fig. 1 zeigt zunächst ein Beispiel einer Boridschicht, welche auf ARMCO-Eisen erzeugt wurde, und zwar durch Lasereinschmelzung einer handelsüblichen Borierpaste in Form der Ekaborpaste der Firma Elektroschmelzwerk, Kempten.

35 Diese Photographie, welche mit einem Raster-Elektronenmikroskop mit 1000facher Vergrößerung aufgenommen wurde (wie aus der Kopfzeile der Aufnahme entnommen werden kann), ist zu entnehmen, daß die übereutektische Boridschicht 10 in der Bildmitte in eine feineutektische duktile Boridschicht 16 übergeht. Der Übergang zum Substrat 14 ist durch die Grenze 12 erkennbar.

40 Die Ausschnittsvergrößerung aus Fig. 2 am Übergang von der Schicht zur Matrix, welche mit einem Vergrößerungsfaktor von insgesamt 8.300 X vorgenommen wurde, zeigt ein gefiedertes feineutektisches lamellares Gefüge, höchstwahrscheinlich bestehend aus Ferrit, Fe₂B und bzw. "Borzementit" oder borkarbidähnlich der Formel Fe₃B_{1-x}C_x.

45 Als Beweis, daß die Erfindung auch erfolgreich mit hochlegiertem Stahl durchgeführt werden kann, wird auf die Fig. 3 hingewiesen. Diese Figur zeigt ein Beispiel einer lasereingeschmolzenen Boridschicht auf hochlegiertem X210Cr13-Stahl, der mit der üblichen Boriermethode nicht borierbar ist. Die Vergrößerung um das 100fache läßt die Verzahnung der Schicht mit dem Substrat deutlich erkennen. Diese Verzahnung ist so exakt, daß die Boridschichten auch stoßartigen Beanspruchungen standhalten. Diese Figur zeigt, entsprechend der Fig. 1 drei Boridschichten 10, 16 und 18, die eine übereutektische, eutektische bzw. untereutektische Struktur aufweisen, wobei die Reihenfolge vom Substrat 14 in Richtung der freien Oberfläche untereutektisch – eutektisch – übereutektisch verläuft.

50 Bei der untereutektischen Schicht sind die Dendriten 19 klar zu erkennen.

Die Fig. 4 zeigt mit einer Vergrößerung von 15 700 X

eine REM-Aufnahme einer mit Ekaborpasten erzeugten übereutektischen Laserumschmelzschicht. Zu sehen sind zahlreiche, aus dem Pulver stammende Partikel eines Borkarbides bzw. Siliziumkarbides in einer gefiederten Borkarbid bzw. Borzementit-Matrix.

Die Fig. 5 zeigt mit 20 die Lage des kreisförmigen Fokus eines Laser- bzw. Elektronenstrahls zum Zeitpunkt T0 und mit 20.1, 20.2, 20.3 und 20.n die Lage des Laserstrahls zum Zeitpunkt T1, T2, T3 und Tn, wobei der Laserstrahl kontinuierlich in Pfeilrichtung 24 bewegt wird. Am Ende jeder Abtastzeile, bspw. 26 wird der Laserstrahl sofort wieder zurückgesetzt zum Anfang der nächsten Zeile, bspw. 28 und bewegt sich dann diese Zeile entlang, wobei der kreisförmige Strahlquerschnitt, d. h. in diesem Fall der Strahlfokus, die bisherige Abtastzeile um etwa 25% der Fläche des Strahldurchmessers überlappt. Die Überlappung ist mit 30 gekennzeichnet. Durch die Rückführung des Laserstrahls zwischen jeder Abtastzeile wird die Zeitverzögerung beim erneuten Aufwärmen im Überlappungsbereich konstant gehalten, so daß auch konstante Eigenschaften der erzeugten Boridschichten erreicht werden. In vielen Fällen ist auch, z. B. aus Zeitgründen, ein Zurücksetzen zum Anfang der nächsten Zeile, insbesondere bei einer Massenherstellung zu umgehen und eine rechteckige meanderförmige oder oszillierende Bewegung des Strahles kostengünstiger.

Die Fig. 6 zeigt eine ähnliche Darstellung, diesmal aber mit einem rechteckigen Strahlquerschnitt. Da die geometrischen Verhältnisse denen der Fig. 5 entsprechen, mit Ausnahme des geänderten Strahlquerschnittes, werden hier die gleichen Bezugszeichen verwendet und die Beschreibung der Fig. 5 gilt entsprechend für Fig. 6.

Für runde Flächen kann der Lichtstrahl spiralförmig geführt werden (nicht gezeigt), wobei auch hier mit rundem oder rechteckigem Strahlquerschnitt gearbeitet werden kann. Auch andere Strahlquerschnitte sind ohne weiteres denkbar. Die Strahlführung ist am einfachsten als oszillierende (Zick-Zack mit Bewegung der Probe, bzw. Zick-Zack plus eine senkrechte Bewegungskomponente des Strahles) bzw. als rechteckige meanderförmige Bewegung zu gestalten. Erst dann käme die in Abb. 7 dargestellte Meanderform (Sinusform) als kompliziertere Alternative in Frage. Darum sollten diese drei Arten der Strahlbewegung beschrieben werden. Dagegen ist eine Hochleistungslampe stationär angeordnet, der Strahl kann nicht bewegt werden und es können mehrere Teile gleichzeitig bzw. große Flächen unter den großflächigen Strahl positioniert bzw. durchgezogen werden. Für große lineare Flächen ist es vorteilhaft, den Strahl meanderförmig zu führen, wie mit der Fig. 7 dargestellt, wobei die Fig. 7 die Verhältnisse bei einem Lichtstrahl mit rundem Querschnitt zeigt. Mit 34 wird aber angedeutet, daß diese Verfahrensvariante auch mit einem Lichtstrahl mit rechteckigem Querschnitt durchgeführt werden kann. Diese Art der Strahlführung kann sowohl bei einem Laserstrahl als auch bei einem Elektronenstrahl oder auch bei einem Lichtbogenplasma (WIG-Plasmawärmequelle) verwendet werden. Die Verfahrensweise gilt ebenso für eine Hochleistungslangbogenlampe, wobei aber der Querschnitt flächenmäßig größer ist. Bei einem Laser wird der Strahl meistens auf optischer Basis gelenkt. Statt dessen kann eine Relativbewegung des Lasers gegenüber dem Substrat durchgeführt werden. Eine solche Relativbewegung ist besonders bei Anwendung eines WIG-Plasma-geräts bevorzugt und kann auch bei einer Hochle-

stungslangbogenlampe oder mit einem Elektronenstrahl durchgeführt werden. Im letzten Fall ist es aber meistens einfacher, den Elektronenstrahl mittels Lenseplatten zu bewegen.

5 Es werden nunmehr drei konkrete Beispiele der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben:

Beispiel 1

Randschichtumschmelzlegieren eines Ck15-Stahles mit Ekaborpasten

Die auf die Oberfläche eines Ck15-Stahles aufgebrachte, $\approx 0,4$ mm dicke Paste (Ekabor I mit Silikonöl) wurde ohne Probenvorwärmung mit einem 1,5 KW CO₂-Laser bei einem Strahldurchmesser 0,7 mm, Energieabgabe von 10^5 bis 10^6 W/cm² überlappend umgeschmolzen. Bei dieser Strahleistung wurden Umschmelzflächen von ≈ 25 cm²/min erreicht.

Bei der Erhöhung der Laserleistung auf 4 KW und Anwendung eines rechteckigen Strahlquerschnitts (Strichfokus) wurden Umschmelzflächen bis 100 cm²/min. erreicht. Die Umschmelzraten können darüber hinaus durch Vorwärmung beispielsweise auf 350°C weiter vergrößert werden. Infolge der Umschmelzung mit den primär zitierten Parametern wurde eine umschmelzlegierte $\approx 0,3$ mm dicke Schicht erzeugt. Eine thermische Nachbehandlung solcher borreichen Schichten ist nicht notwendig. Die Anwendung eines Schutzgases beim Laserumschmelzlegieren der Ekaborpasten erhöht teilweise die Ergiebigkeit der Paste.

Beispiel 2

Randschichtumschmelzlegieren mit Ekabor-Pulvern

Mit einem CO₂-Laser im Strichstrahlmodus wurden im Schutzgasstrom (Argon) die Ekaborpulver in die langeschmolzene Oberfläche eingebracht.

Pulerverbrauch: $\approx 0,1$ bis $0,2$ cm³ pro 1 cm². Umschmelztiefe: 0,6 mm. Gefüge: Am Übergang von X210Cr13-Substrat ein untereutektisches gefiedertes Boridgefüge mit Dendriten; in der Schichtmitte ein rein eutektisches, gefiedertes Boridgefüge und an der Oberfläche ein übereutektisches Gefüge von Boriden und unaufgelösten SiC-Ausscheidungen (wie in Fig. 3 gezeigt).

Beispiel 3

Randschichtumschmelzlegieren mittels Elektronenstrahl

Das Umschmelzlegieren der auf einer CK 15 Stahloberfläche auf gebrachten Ekaborpaste wurde mittels Elektronenstrahl (55 kV Beschleunigungsspannung, 4 KW Leistung, Strahldurchmesser $\approx 0,1$ mm) durchgeführt. Die Proben wurde mittels E-Strahl auf 300–400°C vorgewärmt und anschließend umgeschmolzen. Der Strahl wurde spiralförmig von der Mitte der Umschmelzfläche nach außen geführt. Bei Umschmelzflächen größer 1000 mm² waren meanderförmige Strahlbewegungen über die Breite der Bearbeitungsfläche vorteilhafter.

Mit der Erfindung lassen sich folgende Vorteile erreichen:

- a) Wegfall des langzeitigen Borierens in dichten Kästen,
- b) Möglichkeit harte Schichten an gezielt ausgewählten Stellen zu erzeugen,
- c) die Schichten sind verschleißfest, nicht spröde und verformbar,
- d) der Gefüeaufbau (Härte) der Schichten kann eingestellt werden,
- e) auch auflegierten Stählen und anderen metallischen Werkstoffen können die genannten Schichten aufgebracht werden,
- f) bei leichter Verformung der Boridschichten entstehen keine Risse,
- g) die Borierschichten können durch Schleifen bearbeitet werden,
- h) die Borierschichten können auch auf hochlegierten Stählen und Gußeisen (hauptsächlich mit ferritischem Matrixgefüge bzw. auch Hartguß) erzeugt werden,
- i) der Prozeß läßt sich leicht in die Produktionslinie einfügen,
- j) die Behandlungszeiten für Gegenstände wie beispielsweise Nockenwellen, liegen im Minutenbereich, so daß das Verfahren auch in einem industriellen Maßstab entsprechend hoher Stückzahlen durchführbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verschleißbeständigen Borierschichten auf metallischen Gegenständen, bei denen ein Bormittel, d. h. eine Bor enthaltende Zusammensetzung in Berührung mit wenigstens einer Oberfläche des jeweiligen Gegenstandes aufgebracht und mittels einer Wärmequelle behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von zähen und verformbaren verschleißbeständigen Schichten ein Randschichtumschmelzen der zu behandelnden Oberfläche(n) des Gegenstandes mittels einer Wärmequelle hoher Energiedichte herbeigeführt wird, wobei die Bor- bzw. Borkarbidbestandteile des Borermittels in die Umschmelzschicht eingebracht und in dem Umfang aufgelöst werden, daß beim Abkühlen aus der Schmelze ein borhaltiges gefiedertes und zähes Lamellengefüge gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lamellengefüge ein feinlamellares, gefiedertes Eutektikum umfaßt, das sich aus einer verhältnismäßig weichen α -Fe-Phase und einer verhältnismäßig harten Lamellenphase zusammensetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verhältnismäßig harte Lamellenfaser wenigstens zum Teil aus entweder Eisenborid (Fe_2B und/oder FeB) und/oder borreichem Zementit $Fe_3(B, C)$ und/oder neugebildeten Borkarbiden den $B_{13}C_2$ bzw. $B_{50}C_2$ besteht.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch den Einschmelzprozeß ein eutektisches gefiedertes Gefüge mit Borphasen enthaltenden Lamellen und/oder ein untereutektisches Gefiedergefüge mit verbleibenden Phasen des Substrates und/oder ein übereutektisches gefiedertes laminares Gefüge mit ausgeschiedenen Karbiden bzw. Borphasen entsteht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekenn-

zeichnet, daß bei gleichzeitigem Auftreten von zwei bzw. drei der genannten Gefügearten in der Randschicht die Reihenfolge der Gefügearten vom Substrat in Richtung zur Oberfläche des Gegenstandes stets die Sequenz untereutektisch — eutektisch — übereutektisch behält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eingebrachte Energiedichte bzw. die Abtastgeschwindigkeit einer die Energie in die Oberfläche einführende Wärmequelle so gewählt wird, daß ein Teil des pulverförmigen Borermittels als unaufgelöste Partikel in der erzeugten Randschicht verbleibt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Borermittel mit mindestens 2 Gew.-% aktiven Borkarbid oder mindestens 2 Gew.-% Ferrobor oder mindestens 2 Gew.-% Borax $Na_2B_4O_7$ oder mindestens 2 Gew.-% Kaliumfluoroborat (KBF_4) und/oder maximal 25 Gew.-% NH_4Cl als Aktivator oder mindestens 2 Gew.-% amorphes bzw. kristallines Bor oder auch mindestens 4 Gew.-% einer Mischung der soeben genannten Borspender genutzt wird, wobei der Rest des Borermittels vorzugsweise vorwiegend, wenn nicht ausschließlich aus Siliziumkarbid besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Borermittel eine Zusammensetzung aus Borkarbid (B_4C) als Borspender, Kaliumfluoroborat (KBF_4) als Aktivator und Siliziumkarbid (SiC) als Stimulator des Borangebots verwendet wird, wobei die SiC -Menge bis zu 96 Gew.-% betragen kann und die Zusammensetzung vorzugsweise in Form eines der handelsüblichen "Ekabor" (TM) Borerpulvers, insbesondere Ekabor 1-3, Ekabor M oder Ekabor WB Wirbelpulver vorliegt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmigen Zusammensetzung Silikonöl, vorzugsweise ein Silikonöl hoher Viskosität, insbesondere im Bereich AK 500 bis AK 500 000 zugemischt wird, um eine Paste mit Hafteigenschaften zu erzeugen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Borermittel zusätzlich oder alternativ zum Silikonöl andere haftvermittelnde Verbindungen wie Borax und/oder Äthylsilikat und/oder Wasserglas beigemengt werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die umgeschmolzene Randschicht auch unaufgelöste SiC -Karbide enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmequelle ein CO_2 -Laser bzw. ein Nd YAG-Laser mit einem beliebigen oder vorzugsweise rechteckigen Strahlquerschnitt (Strichfokus) mit einer Energiedichte von 10^4 bis 10^7 W/cm^2 verwendet wird, wobei vorzugsweise Flächen von $10-40 cm^2/min$ behandelt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorwärmung des Gegenstandes mit der gleichen bzw. mit einer anderen externen Wärmequelle, (z. B. induktiv) auf eine Temperatur im Bereich zwischen $90^\circ C$ und $700^\circ C$ und insbesondere auf etwa $350^\circ C$ erfolgt und hierdurch die Flächenleistung (cm^2/Min) vergrößert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet, daß die Umschmelztiefe sowohl bei legierten als auch bei unlegierten Stählen im Bereich größer als 0,1 mm, vorzugsweise bei etwa 0,5 bis 1,5 mm liegt.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß für Ck15 Stahl eine Paste aus Ekabor 1 mit Silikonöl bei einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 1,2 mm verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Laserumschmelzen im Vorhandensein eines Schutzgases, vorzugsweise Argon erfolgt, wodurch die Ergiebigkeit der Paste erhöht, d. h. die aufgebrachte Schichtdicke verkleinert wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Boriermittel in Pulverform in einem Schutzgasstrom in die von einem Laserstrahl geschmolzene Oberfläche eingebracht, d. h. auf diese aufgesprührt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem ein CO₂-Laser in Strichstrahlmodus durchgeführt wird, und daß der Pulververbrauch von Ekaborpulver 0,05 bis 0,4 cm³/cm², vorzugsweise 0,1 bis 0,2 cm³/cm² beträgt, wobei eine Umschmelztiefe von etwa 0,6 mm erreicht wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß bei hochlegierten Stählen, bspw. bei einem Gegenstand aus X210Cr13 Stahl, wie auch Legierungen auf Nichteisenbasis, am Übergang vom Substrat ein untereutektisches gefiedertes Boriergefüge mit Dendriten, in der Schichtmitte ein rein eutektisches gefiedertes Boriergefüge und an der Oberfläche ein übereutektisches Gefüge mit Boriden und unaufgelösten SiC-Ausscheidungen erzeugt wird, bzw. nur zwei oder auch nur eine der geschilderten Schichten erzeugt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mittels eines bewegten und/oder oszillierenden Elektronenstrahls durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenstrahl mit Betriebsparametern von etwa 30 bis 80 kV, vorzugsweise etwa 60 kW Beschleunigungsspannung, einer Leistung von 1 bis 40 kW, vorzugsweise 4 kW bei einem Strahldurchmesser von etwa 0,05 bis 0,25 mm und bei beliebigen anderen Strahlformquerschnitten, vorzugsweise eine elliptische bzw. rechteckähnliche Strahlform mit entsprechend höheren Leistungen betrieben wird, wobei vorzugsweise bei einer Vorwärmung auf etwa 400°C Flächen von etwa 100 cm²/min behandelt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand auf etwa 200 bis 650°C vorgewärmt wird, wobei der Strahl vorzugsweise spiralförmig von der Mitte der Umschmelzfläche nach außen bzw. meanderförmig oder schwenkend (oszillierend) geführt wird.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mittels eines Elektronenstrahl unter nur geringem Vakuum, beispielsweise 10⁻¹ bzw. 10⁻⁵ bar bzw. in einer schleusenlosen Kammer mit bspw. Luftquerstromschränken durchgeführt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, daß das Randschichtumschmelzlegierungsverfahren mittels eines Lichtbogenplasmas, beispielsweise eines WIG-Plasmas durchgeführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Randschichtumschmelzlegierungsverfahren mittels einer Hochleistungslangbogenlampe beispielsweise bis etwa 40 kW Lichtleistung durchgeführt wird.

26. Metallgegenstand mit einer verschleißbeständigen Borierschicht auf wenigstens einer seiner Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß diese durch Randschichtumschmelzung erzeugte Borierschicht ein borhaltiges, gefiedertes und zähes Lamellengefüge aufweist.

27. Metallgegenstand nach Anspruch 26, gekennzeichnet durch ein eutektisches gefiedertes Gefüge mit Borphasen enthaltenden Lamellen und/oder ein untereutektisches Gefiedergefüge mit verbleibenden Phasen des Substrats (z. B. Dendriten) und/oder ein übereutektisches gefiedertes laminares Gefüge mit ausgeschiedenen Borphasen.

28. Metallgegenstand nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß bei gleichzeitigem Auftreten von zwei bzw. drei der genannten Gefügearten die Reihenfolge der Gefügearten vom Substrat in Richtung zur Oberfläche des Gegenstandes stets die Sequenz untereutektisch — eutektisch — übereutektisch aufweist.

29. Metallgegenstand nach einem der bisherigen Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß in den Borierschichten unaufgelöste Partikel des Borierpulvers in der erzeugten Randschicht vorliegen.

30. Metallgegenstand nach einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß sich das feinlaminaire gefiederte Eutektikum aus einer weichen α -Fe-Phase und einer harten Lamellenfaser zusammensetzt, wobei die harte Lamellenfaser beispielsweise aus Eisenborid Fe₂B und/oder FeB, aus borreichem Zementit Fe₃(B, C), oder aus Borkarbiden wie B₁₃C₂ bzw. B₅₀C₂ besteht.

31. Metallgegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche 26 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß SiC-Karbide in der eutektischen gefiederten Matrix der Randschicht vorhanden sind.

32. Metallgegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem unlegierten Stahl, einem legierten Stahl, vorzugsweise aus einem üblichen Kohlenstoffstahl, einem legierten bzw. hochlegierten Stahl, einer Legierung auf Nichteisenbasis bzw. aus einer Leichtmetalllegierung, besteht.

33. Metallgegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche 26 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß von den in der Randschicht vorhandenen Element Bor bzw. von den in der Randschicht vorhandenen Borverbindungen wenigstens 50% und vorzugsweise 70% oder mehr durch Auflösung in der geschmolzenen Randschicht und Neubildung als gefiedertes Gefüge in dieser enthalten sind.

34. Metallgegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche 26 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß er eine aus Stahlrohr rundgeknetete bzw. druckaufgeweitete Nockenwelle ist.

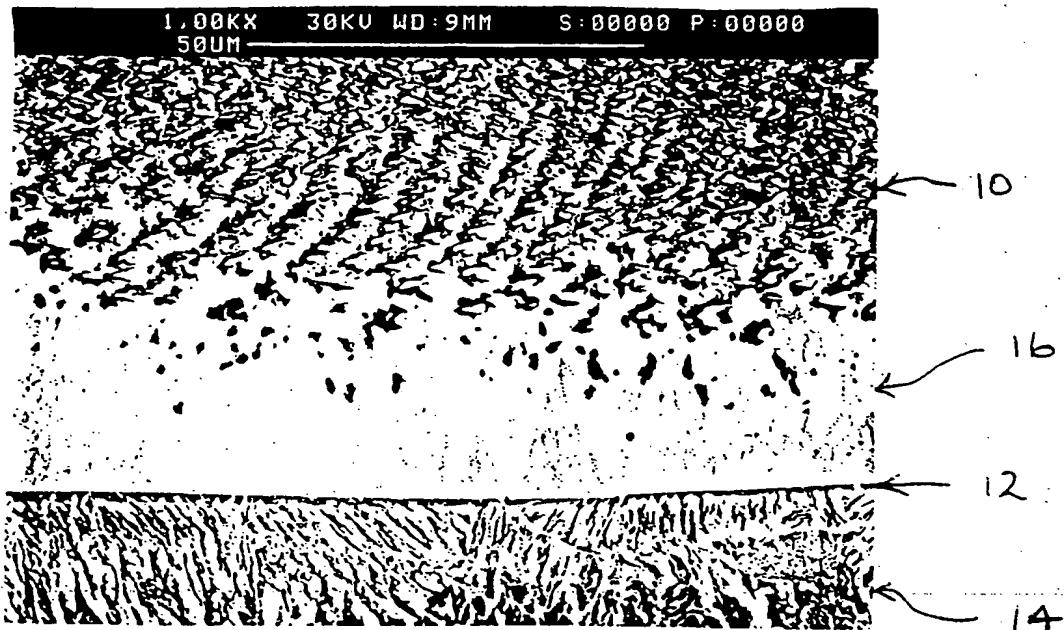


FIG. 1

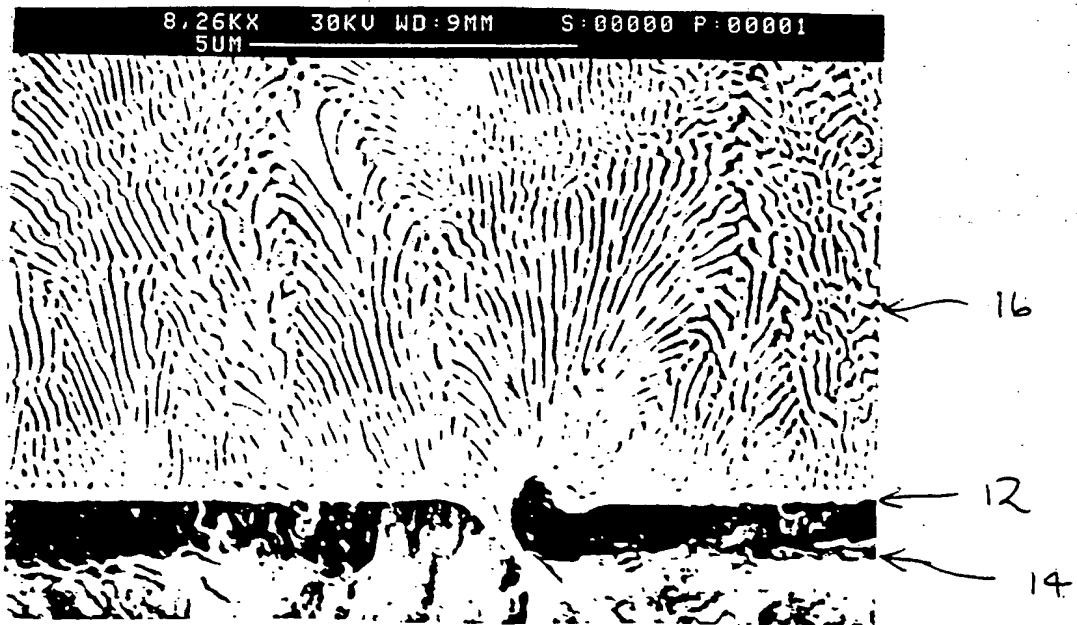


FIG. 2



- übereutektisch — 10
- eutektisch — 16
- untereutektisch — 18
- X210Cr13-Substrat — 14

FIG. 3

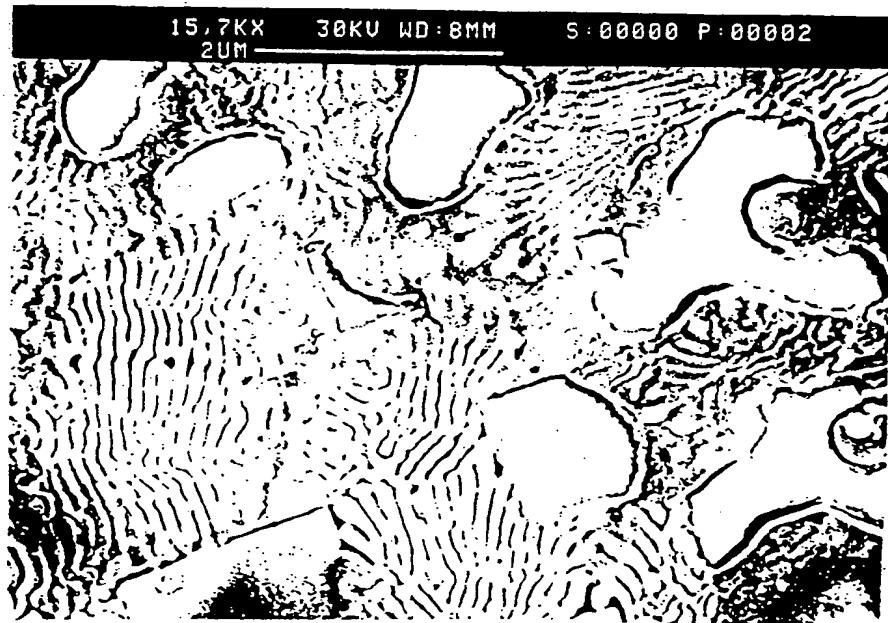


FIG. 4

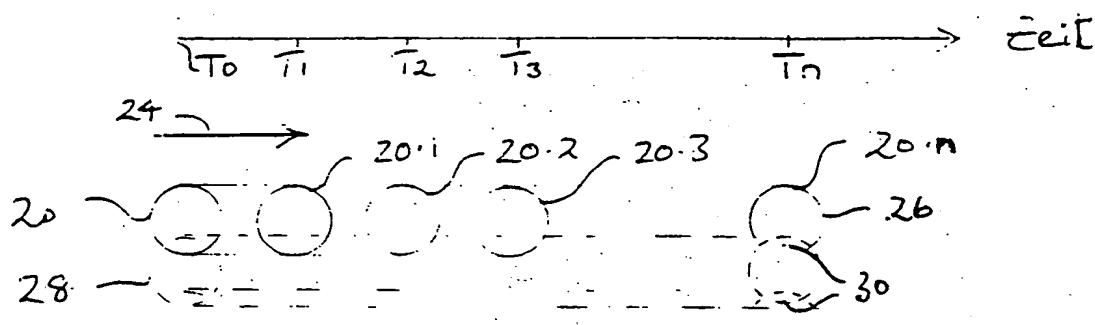


FIG. 5

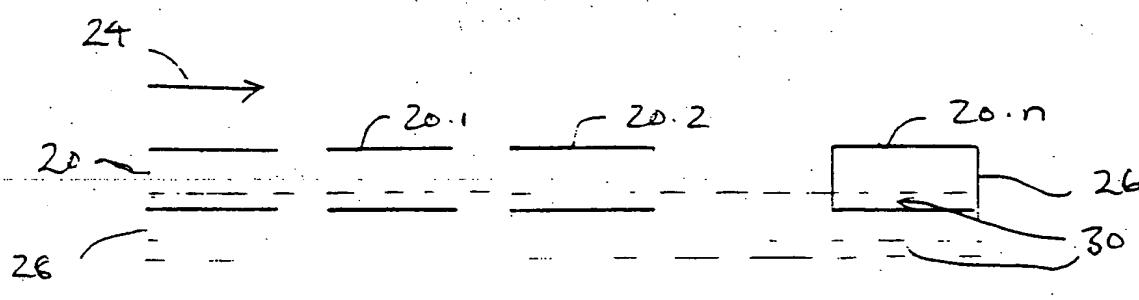


FIG. 6

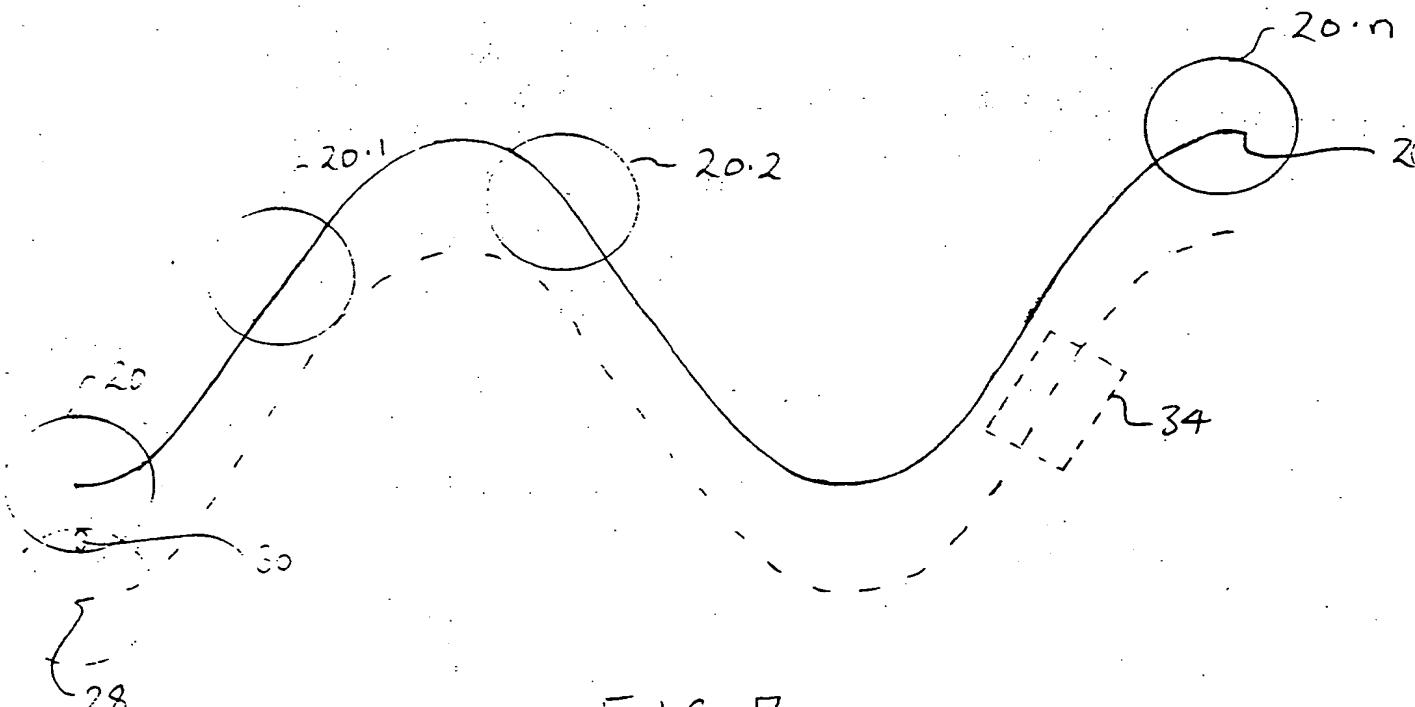


FIG. 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.